

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) At least two external-block A of a polymerization mono-vinyl aromatic series monomer, To at least one internal-block B and arbitration of a polymerization conjugated diene monomer Two forks are block copolymers which change including the residue of a polyfunctional coupling agent. Total polymerization mono-vinyl aromatic series monomer content is 5 to 25% of the weight of within the limits to a block copolymer. And the first block copolymer to which the two forks in which, as for alkoxy ****, the residue contains an epoxy functional group are guided from a polyfunctional coupling agent when residue exists, One block A of a (b) polymerization mono-vinyl aromatic series monomer, at least one block B of a polymerization conjugated diene monomer And it is the block copolymer to which two forks come to contain the residue of a polyfunctional coupling agent in arbitration. Total polymerization mono-vinyl aromatic series monomer content is 5 to 50% of the weight of within the limits to a block copolymer. 0 to 70 to which the two forks in which, as for alkoxy ****, the residue contains an epoxy functional group are guided from a polyfunctional coupling agent when residue exists% of the weight of the second block copolymer, The sum total of (c), (b), and (c) is 80 % of the weight from 15 % of the weight. It has one block A of a polymerization mono-vinyl aromatic series monomer, and at least one block B of a polymerization conjugated diene monomer. And at least 5% of the weight of the low-molecular-weight block copolymer which is a low-molecular-weight block copolymer which has the weight average molecular weight of the range of 1000-35000 and the photoresist polymer constituent which comes to contain the (d) photoinitiator.

[Claim 2] The photoresist polymer constituent according to claim 1 which comes to contain an ethylene nature partial saturation addition polymerization nature cross linking agent further.

[Claim 3] The photoresist polymer constituent according to claim 1 or 2 which the first block copolymer has A-B-A structure, and has the total weight average molecular weight of the range of 50000-300000.

[Claim 4] A photoresist polymer constituent given in any 1 term of said claim in which the second block copolymer has A-B structure.

[Claim 5] The photoresist polymer constituent according to claim 4 with which the second block copolymer has the total weight average molecular weight of the range of 150000g/mol from 40000.

[Claim 6] (b) And photoresist polymer constituent given in any 1 term of said claim whose sum total of (c) is at least 20 % of the weight.

[Claim 7] A photoresist polymer constituent given in any 1 term of said claim which comes to contain 0.01 to 5% of the weight of a photoinitiator.

[Claim 8] A photoresist polymer constituent given in any 1 term of said claim which comes to contain 5 to 35% of the weight of an ethylene nature partial saturation addition polymerization nature cross linking agent.

[Claim 9] The precursor with which it is the flexographic printing version precursor which changes including the photoresist layer pinched between the exfoliation films of two sheets, or between the exfoliation film and the base material, and the chemical rays to which an exfoliation film (plurality is included) and a base material reach a photoresist layer are substantially prevented, and a photoresist layer contains the photoresist polymer constituent of a publication in any 1 term of said claim.

[Claim 10] The hardening polymer constituent which can be obtained by hardening the photoresist constituent of a publication by chemical rays in any 1 term of claims 1-8.

[Claim 11] The flexographic printing version containing the hardening polymer constituent of claim 10.

[Claim 12] The approach for printing on the substrate which comes to contain that contact to a substrate the flexographic printing version which contains placing ink and ink in the high part of the image side of the

flexographic printing version according to claim 11, and this transports ink to a substrate from the flexographic printing version, and demounting the flexographic printing version from a substrate.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-519465

(P2002-519465A)

(43)公表日 平成14年7月2日(2002.7.2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 53/02		C 0 8 L 53/02	2 H 0 2 5
C 0 8 F 291/00		C 0 8 F 291/00	2 H 1 1 3
G 0 3 F 7/033		G 0 3 F 7/033	4 J 0 0 2
// B 4 1 M 1/04		B 4 1 M 1/04	4 J 0 2 6
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)			
(21)出願番号	特願2000-557304(P2000-557304)	(71)出願人	シエル・インターナショナル・リサーチ・マートスハツペイ・ベー・ヴェー
(86)(22)出願日	平成11年6月23日(1999.6.23)		オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー・エル、カレル・ファン・ビュランドトラーン・30
(85)翻訳文提出日	平成12年12月25日(2000.12.25)	(72)発明者	キーグリー、ラリー・マツカーサー
(86)国際出願番号	P C T / E P 9 9 / 0 4 3 4 9		アメリカ合衆国、テキサス・77273、リーグ・シテイ、エンタープライズ・1813
(87)国際公開番号	W O 0 0 / 0 0 5 4 6	(72)発明者	ミュイルデルマン、グザビエ
(87)国際公開日	平成12年1月6日(2000.1.6)		ベルギー国、ペー1348・オティニー、ルーバン・ラヌーブ、アブニユ・ジャン・モネ・1
(31)優先権主張番号	6 0 / 0 9 1 , 1 4 5	(74)代理人	弁理士 川口 義雄 (外2名)
(32)優先日	平成10年6月29日(1998.6.29)		最終頁に続く
(33)優先権主張国	米国 (U S)		

(54)【発明の名称】 光硬化性ポリマー組成物および光硬化性ポリマー組成物を含有するフレキシ印刷版

(57)【要約】

(a) 重合モノビニル芳香族モノマーの少なくとも二つのブロックA、重合共役ジエンモノマーの少なくとも一つのブロックB、および任意に、二官能性カップリング剤の残基を含んで成るブロックコポリマーであって、全重合モノビニル芳香族モノマー含有率がブロックコポリマーに対して5から25重量%の範囲内であり、および残基が存在する場合、その残基がアルコキシまたはエポキシ官能基を含む二官能性カップリング剤から誘導される、第一ブロックコポリマー、(b) 一つのブロックA、少なくとも一つのブロックB、および任意に、二または多官能性カップリング剤の残基を有するブロックコポリマーであって、全重合モノビニル芳香族モノマー含有率がブロックコポリマーに対して5から50重量%の範囲内である、0から70重量%の第二ブロックコポリマー、(c) 少なくとも5重量%の低分子量ブロックコポリマー、および(d) 光開始剤、を含んでなる光硬化性ポリマー組成物。二枚の剥離フィルムの間、または剥離フィルムと支持体の間に挟まれた光硬化性層を含んで成るフレキシ印刷版前駆体。光硬化性組成物を硬化する

ことによって得ることができる硬化性ポリマー組成物、硬化ポリマー組成物を含有するフレキシ印刷版、フレキシ印刷版による基板上に印刷するための方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 重合モノビニル芳香族モノマーの少なくとも二つの外部ブロックA、重合共役ジエンモノマーの少なくとも一つの内部ブロックB、および任意に、二または多官能性カップリング剤の残基を含んで成るブロックコポリマーであって、全重合モノビニル芳香族モノマー含有率がブロックコポリマーに対して5から25重量%の範囲内であり、および残基が存在する場合、その残基がアルコキシまたはエポキシ官能基を含む二または多官能性カップリング剤から誘導される第一ブロックコポリマー、

(b) 重合モノビニル芳香族モノマーの一つのブロックA、重合共役ジエンモノマーの少なくとも一つのブロックB、および任意に、二または多官能性カップリング剤の残基を含んでなるブロックコポリマーであって、全重合モノビニル芳香族モノマー含有率がブロックコポリマーに対して5から50重量%の範囲内であり、残基が存在する場合、その残基がアルコキシまたはエポキシ官能基を含む二または多官能性カップリング剤から誘導される0から70重量%の第二ブロックコポリマー、

(c) (b) および (c) の合計が15重量%から80重量%であり、重合モノビニル芳香族モノマーの一つのブロックA、および重合共役ジエンモノマーの少なくとも一つのブロックBを有し、および1000から35000の範囲の重量平均分子量を有する低分子量ブロックコポリマーである少なくとも5重量%の低分子量ブロックコポリマー、および

(d) 光開始剤
を含んでなる光硬化性ポリマー組成物。

【請求項2】 エチレン性不飽和付加重合性架橋剤をさらに含んでなる、請求項1に記載の光硬化性ポリマー組成物。

【請求項3】 第一ブロックコポリマーがA-B-A構造を有し、および50000から300000の範囲の全重量平均分子量を有する、請求項1または2に記載の光硬化性ポリマー組成物。

【請求項4】 第二ブロックコポリマーがA-B構造を有する、前記請求項のいずれか一項に記載の光硬化性ポリマー組成物。

【請求項5】 第二ブロックコポリマーが40000から150000 g/molの範囲の全重量平均分子量を有する、請求項4に記載の光硬化性ポリマー組成物。

【請求項6】 (b) および (c) の合計が少なくとも20重量%である、前記請求項のいずれか一項に記載の光硬化性ポリマー組成物。

【請求項7】 0.01から5重量%の光開始剤を含んでなる、前記請求項のいずれか一項に記載の光硬化性ポリマー組成物。

【請求項8】 5から35重量%のエチレン性不飽和付加重合性架橋剤を含んでなる、前記請求項のいずれか一項に記載の光硬化性ポリマー組成物。

【請求項9】 二枚の剥離フィルムの間、または剥離フィルムと支持体の間に挟まれた光硬化性層を含んで成るフレキシ印刷版前駆体であって、剥離フィルム（複数を含む）および支持体が光硬化性層に達する化学線を実質的に防止し、また光硬化性層が前記請求項のいずれか一項に記載の光硬化性ポリマー組成物を含有する前駆体。

【請求項10】 請求項1～8のいずれか一項に記載の光硬化性組成物を化学線で硬化することによって得ることができる、硬化ポリマー組成物。

【請求項11】 請求項10の硬化ポリマー組成物を含有する、フレキシ印刷版。

【請求項12】 請求項11に記載のフレキシ印刷版の画像面の高い部分にインクを置くこと、およびインクを含むフレキシ印刷版を基板と接触させ、これによりインクをフレキシ印刷版から基板に移送すること、ならびに基板からフレキシ印刷版を取外すことを含んでなる基板上に印刷するための方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

本発明は、光硬化性ポリマー組成物に関する。詳しくは、本発明は、二つ以上の重合モノビニル芳香族モノマーブロックおよび一つ以上の重合共役ジエンブロックを有するブロックコポリマーと、一つの重合モノビニル芳香族モノマーブロックおよび一つ以上の重合共役ジエンブロックを有する第二ポリマーと、一つの重合モノビニル芳香族モノマーブロックおよび一つ以上の重合共役ジエンブロックを含んでなる低分子量ブロックコポリマーと、光開始剤とを含んでなる印刷版に用いるための光硬化性ポリマー組成物に関する。本発明は、さらに、光硬化性ポリマー組成物を含有するフレキシ印刷版前駆体ならびにフレキシ印刷版に関する。

【0002】

フレキシ印刷版は、当該技術分野において周知であり、軟質プラスチック容器、カートン、ビニール袋、箱および封筒などの多様な製品上に商業印刷するために特に有用である。

【0003】

本明細書では、（硬化された）フレキシ印刷版を製造するために用いられる未硬化版をフレキシ印刷版前駆体と呼ぶ。

【0004】

フレキシ印刷版前駆体は、典型的には、光硬化性ポリマー組成物から製造される光硬化性層、および光硬化性層を日光から保護する保護層（複数を含む）を含んでなる。任意に、フレキシ印刷版前駆体は、さらに支持体を含んでなる。支持体は、多くの場合、フレキシ印刷版（前駆体）に強度を与えるために用いられる。

【0005】

あるいは、印刷版の画像（印刷）面とは反対側のフレキシ印刷版前駆体の面が硬化されて、支持体を形成する。典型的には、支持体のない状態で、フレキシ印刷版は、印刷面から取外されたフレキシ印刷版前駆体の光硬化性層の面を最初に硬化することによって製造される。光硬化性層の面が架橋する結果として、熱硬

化した実質的不溶性の層となり、フレキソ印刷版前駆体の未硬化部分用の支持体としての役割を果たす。その後、印刷のために用いられるべき面は、光硬化性層を光、例えばUV光に画像様にさらすことによって選択的に硬化される。層の未露光（未硬化）部分は、その後、現像液槽中で、例えば溶剤または水を用いて除去される。乾燥後、フレキソ印刷版は使用のための準備が整う。

【0006】

フレキソ印刷版前駆体の画像様硬化が精密な方法で行われなければならないということは、認識されるであろう。いかなる不用意な硬化もフレキソ印刷版上に不明瞭な画像を導くことがあり、および故に、不明瞭な印刷を導くことがある。

【0007】

望ましくない光の拡散を回避するためには、フレキソ印刷版前駆体ができるかぎり透明であること、すなわち曇っていないことが重要である。

【0008】

さらに、フレキソ印刷版（前駆体）に用いるためのこうした光硬化性ポリマー組成物の物理特性の全体的な組み合わせをさらに改善する必要がある。

【0009】

印刷版は、硬化後に柔軟であり弾力性がなければならない。通常、弾性は、光硬化性ポリマー組成物中にエラストマーが存在することによって得られる。多くの場合、エラストマーは、二つ以上の重合スチレンブロックおよび一つ以上の重合ジエンブロックを有するブロックコポリマーである。

【0010】

フレキソ印刷版前駆体は、容易に短時間で硬化しなければならず、また未硬化材料は除去が容易でなければならず、好ましくは粘着性でないものでなければならない。フレキソ印刷版は、保管中に寸法安定性でなければならず、印刷シリンダーの周りに巻きつくことができる程度可撓性でなければならず、印刷工程中に経験するきびしさに耐えることができる程度強くなければならず、耐摩耗性でなければならず、印刷工程中のインク移送を助長することができる程度柔軟でなければならず、および画像のぶれを回避することができる程度特定のインク溶剤に対して耐性でなければならない。

【0011】

これらすべての物理特性の魅力的なバランスの達成が困難であろうことは、認識されるであろう。

【0012】

光硬化性ポリマー組成物が硬化された時に良好な耐摩耗性を有し、比較的低い硬度を有し、未硬化部分の除去が容易にでき、および／または曇っておらず、これにより望ましくない部分への化学線の散乱なしに精密に硬化させることができることを見出すことができれば、望ましいであろう。好ましくは、光硬化性ポリマー組成物は上記の魅力的なバランスと他の関連する特性を有する。

【0013】

こうした光硬化性ポリマー組成物が、今、驚くべきことに発見された。従って、本発明は、

(a) 重合モノビニル芳香族モノマーの少なくとも二つの外部ブロックA、重合共役ジエンモノマーの少なくとも一つの内部ブロックB、および任意に、二または多官能性カップリング剤の残基を含んで成るブロックコポリマーであって、全重合モノビニル芳香族モノマー含有率がブロックコポリマーに対して5から25重量%の範囲内であり、および残基が存在する場合、その残基がアルコキシまたはエポキシ官能基を含む二または多官能性カップリング剤から誘導される第一ブロックコポリマー、

(b) 重合モノビニル芳香族モノマーの一つのブロックA、重合共役ジエンモノマーの少なくとも一つのブロックB、および任意に、二または多官能性カップリング剤の残基を含んでなる第二ブロックコポリマーであって、全重合モノビニル芳香族モノマー含有率がブロックコポリマーに対して5から50重量%の範囲内であり、残基が存在する場合、その残基はアルコキシまたはエポキシ官能基を含む二または多官能性カップリング剤から誘導される、全ブロックコポリマー組成物(a) + (b) + (c) に対して0から70重量%の第二ブロックコポリマー、

(c) (b) および(c) の合計が全ブロックコポリマー組成物(a) + (b) + (c) に対して15重量%から80重量%であり、重合モノビニル芳香族モノ

ノマーの一つのブロックA、および重合共役ジエンモノマーの少なくとも一つのブロックBを有し、および1000から35000の範囲の重量平均分子量を有する低分子量ブロックコポリマーである、全ブロックコポリマー組成物(a) + (b) + (c) に対して少なくとも5重量%の低分子量ブロックコポリマー、および

(d) 光開始剤

を含んでなる光硬化性ポリマー組成物に関する。

【0014】

この明細書のために、全ブロックコポリマー組成物は、ブロックコポリマー(a)、(c)、および存在する場合には(b)であるとする。

【0015】

典型的には、および好ましくは、光硬化性ポリマー組成物はエチレン性不飽和付加重合性架橋剤をさらに含んでなる。

【0016】

こうした架橋剤は、典型的には、モノマーまたはモノマーの混合物などの成分であり、すなわちブロックコポリマー(複数を含む)と相溶性である。光硬化性ポリマー組成物に用いることができるモノマーは、当該技術分野において周知である。こうしたモノマーの例は、米国特許第4,323,636号、第4,753,865号、第4,726,877号および第4,894,315号に見出すことができる。

【0017】

「相溶性」という用語は、説明される成分を光硬化性組成物中に分子分散方法で混合することができること、またはこの成分が同じ破断指数を有し、曇り度を実質的にもたらさず、途中で、すなわち14日以内、好ましくは一ヶ月以内に光硬化性組成物から分離しないことを意味する。

【0018】

典型的には、エチレン性不飽和付加重合性架橋剤は、大気圧で少なくとも100℃の沸点、および3000以下、好ましくは2000以下の分子量を有する。適するエチレン性不飽和付加重合性架橋剤の例には、アクリル酸またはメタクリ

ル酸のエステル、スチレンおよびその誘導体、マレイン酸またはフマル酸のエステル、アクリルアミドまたはメタクリルアミドおよびアリル化合物が挙げられる。好ましくは、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルが用いられる。特に好ましいモノマーは、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、およびヒドロキシエチルメタクリレートである。

【0019】

好ましくは、第一ブロックコポリマーは線状であり、およびカップリング剤が用いられる場合には、前記カップリング剤は二官能性である。更に好ましくは、カップリング剤は用いられない。最も好ましくは、第一ブロックコポリマーはA-B-A構造を有する。

【0020】

第一ブロックコポリマーの全重量平均分子量は、好ましくは50000から300000 g/molの範囲内である。更に好ましくは、この重量平均分子量は、65000から250000 g/molの範囲内である。

【0021】

重量平均分子量は、ポリスチレン校正標準 (ASTM D 3536による) を用いるゲル透過クロマトグラフィー (GPC) で決定することができる。

【0022】

測定された見掛けの分子量 (場合によっては、ピーク分子量と呼ばれる) から、(真の) 重量平均分子量を計算することができる。ポリスチレン校正標準が用いられるので、見掛けの分子量はポリマーが100%ポリスチレンであるような分子量である。重量平均分子量は、ポリマーの化学組成を考慮に入れる「真の」分子量である。

【0023】

第一ブロックコポリマーに対する全ポリ (モノビニル芳香族) 含有率は、好ましくは10から22重量%、更に好ましくは15から20重量%の範囲内である。

【0024】

第二ブロックコポリマーは、好ましくはA-B構造を有する。第二ブロックコ

ポリマーの全重量平均分子量は、好ましくは35000より大きく150000までの範囲内である。更に好ましくは、重量平均分子量は、40000から150000、なお更に好ましくは45000から120000の範囲内である。

【0025】

第二ブロックコポリマーに対する全ポリ（モノビニル芳香族）含有率は、好ましくは5から25重量%、更に好ましくは10から22重量%、なお更に好ましくは15から20重量%の範囲内である。

【0026】

モノビニル芳香族モノマーは、典型的には、スチレン、C₁～C₄アルキルスチレンおよびC₁～C₄ジアルキルスチレン、特にスチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレンまたは p -メチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、 p - t -ブチルスチレンまたはそれらの混合物から選択され、最も好ましくはスチレンである。

【0027】

共役ジエンモノマーは、典型的には、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどの炭素原子数4から8を有する共役ジエンモノマーであり、好ましくはブタジエンまたはイソプレンもしくはそれらの混合物、最も好ましくはイソプレンである。

【0028】

1,3-ブタジエンが共役ジエンモノマーとして用いられる場合、実質的な1,3-ブタジエン部分が1,4付加よりむしろ1,2付加によって重合されることが好ましい。すなわち、一つの実施態様によると、ブタジエンブロックの1,2ビニル含有率は、好ましくは少なくとも25重量%、更に好ましくは30から60重量%である。

【0029】

ブロックコポリマーは、典型的にはアニオン重合によって製造される。ブロックコポリマーの製造は当業者によく知られており、例えば米国特許第3,265,765号、第3,231,635号、第3,149,182号、第3,238,173号、第3,239,478号、3,431,323号、米国特許再発行

番号第27, 145号、およびHanser publishersから出版され、N. R. Legge、G. Holden、H. E. Schroederにより編集された「熱可塑性エラストマー、総合評価 (Thermoplastic Elastomers, a comprehensive review)」(1987)を含む多くのハンドブックに記載されている。

【0030】

第一ブロックコポリマー (a) および任意に本発明の光硬化性組成物に用いることができる第二ブロックコポリマー (b) の両方を含んでなるブロックコポリマー組成物は、異なる三方法によって適切に製造することができる。

【0031】

(a) s-ブチルリチウムまたはt-ブチルリチウムなどの一官能性開始剤を用いるモノビニル芳香族モノマーのブロックの重合、共役ジエンを添加して、「リビング」ジブロックコポリマーを形成、そしてこれらのリビングジブロックコポリマーをアルコキシまたはエポキシ基、好ましくはメトキシまたはエトキシ基を含む二または多官能性 (好ましくは二官能性) カップリング剤を用いてカップリング。

【0032】

こうしたカップリング剤のカップリング効率は100%ではなく、所望のカップリング効率をある程度まで変化させることができる。従って、生成物は、典型的に、結合多ブロックコポリマーおよび非結合ジブロックコポリマーの混合物である。

【0033】

(b) 一官能性または二官能性開始剤を用いる線状トリブロックコポリマーの逐次合成、ジブロックコポリマーの別重合および二つのブロックコポリマーの物理的配合。

【0034】

(c) 欧州特許明細書番号第691991号に開示された方法。この特許を本明細書中に参照により組み込む。この方法は、(1) 実質的に転化が完了するまで、不活性炭化水素溶剤中、有機リチウム開始剤の存在下でモノビニル芳香族モ

ノマーを重合させること、(2) 共役ジエンモノマーを重合混合物に添加し、前記共役ジエンモノマーを実質的に転化が完了するまで重合させること、(3) 有機リチウム開始剤の第二部分を添加し、続いて共役ジエンモノマーの第二部分を添加して実質的に転化が完了するまで重合させること、(4) モノビニル芳香族モノマーの第二部分を添加し、前記モノビニル芳香族モノマーを実質的に転化が完了するまで重合させること、および(5) 停止剤を添加すること、を含む。

【0035】

「実質的に転化が完了する」とは、装填モノマーの少なくとも90%、好ましくは少なくとも95%、更に好ましくは少なくとも98%が重合されるまで重合を進行させることを意味する。

【0036】

上記方法において、停止剤は重合に従事するあらゆる「リビング」ポリマーを停止させ、適するカップリング剤でのあらゆるカップリングを停止させるために用いられる。停止剤は、プロトン供与性化合物であり、好ましくはアルカノール、更に好ましくはC₁～C₄アルカノール、特にメタノールである。

【0037】

方法(c)は、第一および第二ブロックコポリマーを含んでなるブロックコポリマー組成物を製造するために好ましい。

【0038】

本発明の組成物に用いられるブロックコポリマー組成物が第一ブロックコポリマーを含むが第二ブロックコポリマーを含まない場合には、第一ブロックコポリマーは、典型的には線状であり、完全逐次重合によって製造される。

【0039】

低分子量ブロックコポリマーは、典型的にはアニオン重合によって別途製造され、第一ブロックコポリマーまたは第一および第二ブロックコポリマーに配合される。

【0040】

低分子量ブロックコポリマーの重量平均分子量は、好ましくは5000から32000、更に好ましくは10000から30000である。低分子量ブロック

コポリマーに対する全ポリ（モノビニル芳香族）含有率は、好ましくは5から25重量%、更に好ましくは10から22重量%、なお更に好ましくは12から20重量%の範囲内である。

【0041】

低分子量ブロックコポリマーの量は、全ブロックコポリマー組成物に対して好ましくは55重量%以下、更に好ましくは50重量%以下である。

【0042】

第二ブロックコポリマーが存在する場合、低分子量ブロックコポリマーの量は、全ブロックコポリマー組成物に対して好ましくは少なくとも10重量%、更に好ましくは少なくとも15重量%である。第二ブロックコポリマーが存在しない場合、低分子量ブロックコポリマーの量は、全ブロックコポリマー組成物に対して好ましくは少なくとも20重量%である。

【0043】

第二ブロックコポリマーは、存在する場合には、全ブロックコポリマー組成物の少なくとも5重量%、好ましくは少なくとも10重量%を典型的には構成する。好ましくは、第二ブロックコポリマーは、全ブロックコポリマー組成物の多くとも60重量%、更に好ましく多くとも50重量%、最も好ましくは多くとも40重量%を構成する。

【0044】

光開始剤は当業者に既知であり、適する光開始剤の例は、欧州特許明細書番号第0 696 761号ならびに米国特許第4, 894, 315号、第4, 460, 675号、および4, 234, 676号に開示されている。典型的には、光開始材は、任意に置換された多環式キノン、芳香族ケトン、ベンゾインおよびベンゾインエーテルならびに2, 4, 5-トリアリールイミダゾリルダイマーから選択される。

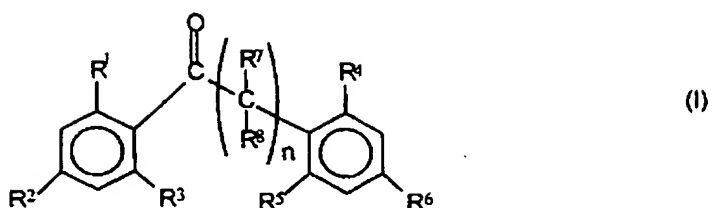
【0045】

好ましい光開始剤は、

(1) 一般式 (I) :

【0046】

【化1】

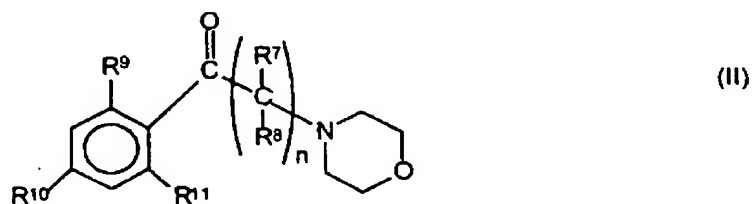


(ここで、 R^1 から R^6 は、水素、または炭素原子数1から4を有するアルキル基、好ましくはメチルを独立に表わし、 R^7 および/または R^8 は、 R^1 から R^6 と同じ意味を有するか、あるいはさらに炭素原子数1から4のアルコキシを表わし、 n は、0、1または2の値を有し、任意に少なくとも一つの第三アミンと組み合わせる) のベンゾフェノン、

(2) カルボニル基が少なくとも一つの芳香族環と直接結合し、好ましくは一般式 (I I) :

【0047】

【化2】



(ここで、各 R^9 、 R^{10} および R^{11} は、水素、炭素原子数1から4のアルキル、または炭素原子数1から4のアルキルチオを表わすことができる) の基である硫黄含有カルボニル化合物、および

(3) (1) および (2) の混合物、
からなる群から選択される。

【0048】

カテゴリー (1) の適する化合物の例は、ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノンおよび2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノンと4-メチルベンゾフェノンの共融混合物 (ESACURE

TZT)、または2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン (IRGACURE 651) である (ESACURE および IRGACURE は商標である)。これらの化合物は、例えば UVECRYL 7100 (UVECRYL は商標である) などの第三アミンと併用することができる。カテゴリー (2) は、例えば IRGACURE 907 として市販されている 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1 などの化合物を包含する。適する混合物 (カテゴリー (3)) の例は、2-イソプロピルチオキサントンおよび 4-イソプロピルチオキサントンの混合物 15 重量%と、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノンおよび 4-メチルベンゾフェノンの混合物 85 重量%との混合物である。この混合物は、商品名 ESACURE X15 で市販されている。上記カテゴリー (1)、(2) および (3) のいずれか一つの光開始剤は、例えば UVECRYL P115 (ジアミン) などのその他の光開始剤と併用することができる。特に有用なものは、ベンゾフェノン、すなわち IRGACURE 651 と前記 UVECRYL P115 との組み合わせである。

【0049】

本発明のより好ましい実施態様において、光開始剤は、(i) ベンゾフェノン、すなわち 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン (IRGACURE 651)、(ii) ベンゾフェノン、すなわち IRGACURE 651 と第三アミンとの組み合わせ、および (iii) 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1、からなる群から選択される。これらの中で、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1 または 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンが最も好ましい。

【0050】

好ましくは、光硬化性ポリマー組成物は、全組成物に対して 0.01 から 5 重量%、好ましくは 0.1 から 2.5 重量%の光開始剤を含んでなる。

【0051】

エチレン性不飽和付加重合性架橋剤の量は、好ましくは全組成物に対して 0 か

ら40重量%、更に好ましくは1から40重量%、特に5から35重量%である。

【0052】

光硬化性組成物は、可塑剤、および／または酸化防止剤、UV安定剤およびラジカルスカベンジャーなどの一つ以上の安定剤、ならびに光硬化性組成物に望ましい、当業者に既知のその他のあらゆる添加剤をさらに含むことができる。

【0053】

可塑剤は当業者によく知られている。典型的には、可塑剤を光硬化性ポリマー組成物に添加することによって、印刷版の硬度を低下させる。可塑剤は、少なくともエラストマーのジエンブロックと実質的に相溶性でなければならない。

【0054】

一般に用いられる可塑剤の例には、オイル、およびポリイソプレンなどの液状ポリオレフィンが挙げられる。本発明の組成物に用いることができる別の可塑剤は、ランダム重合されたスチレンと共役ジエンのオリゴマー、ポリブチレン、ポリブタジエン、ポリブテン-1、およびエチレン-プロピレン-ジエンゴムであり、これらすべてが300から35000、好ましくは300から25000、更に好ましくは500から10000の重量平均分子量を有する。

【0055】

存在する場合、可塑剤は、全光硬化性組成物の40重量%以下、好ましくは少なくとも5重量%から35重量%までを典型的には構成する。

【0056】

本発明の光硬化性組成物中の低分子量ブロックコポリマー(c)は、硬度を低下させるという意味で可塑剤のような役割を果たすということがわかっている。従って、一つの好ましい実施態様によると、本発明の光硬化性組成物は可塑剤を含有しない。

【0057】

本明細書の目的のために、低分子量ブロックコポリマー(c)を可塑剤という用語に含めない。

【0058】

酸化防止剤／UV安定剤／ラジカルスカベンジャーなどの安定剤も当業者に周知である。

【0059】

特に、ヒンダードフェノール、有機金属化合物、芳香族アミン、芳香族亜リン酸エステルおよび硫黄化合物はこの目的に有用である。好ましい安定剤には、フェノール系酸化防止剤、チオ化合物、およびトリス（アルキルフェニル）ホスフィットが挙げられる。

【0060】

市販の酸化防止剤／ラジカルスカベンジャーの例は、ペンタエリトリチラキス（3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシ－ヒドロシナメート）（IRGANOX 1010）、3，5－ビス（1，1－ジメチルエチル）－4－ヒドロキシベンゼンプロパン酸のオクタデシルエステル（IRGANOX 1076）、2，4－ビス（n－オクチルチオ）－6－（4－ヒドロキシ－3，5－ジ－t－ブチルアニリノ）－1，3，5－トリアジン（IRGANOX 565）、2－t－ブチル－6－（3－t－ブチル－2’－ヒドロキシ－5－メチルベンジル）－4－メチルフェニルアクリレート（SUMILIZER GM）、トリス（ノニルフェニル）ホスフィット、トリス（モノフェニルとジフェニルの混合）ホスフィット、ビス（2，4－ジ－t－ブチルフェニル）－ペンタエリトリトールジホスフィット（ULTRANOX 626）、ジステアリルペンタエリトリトールジホスフィット（WESTON 618）、スチレン化ジフェニルアミン（NAUGARD 445）、N－1，3－ジメチルブチル－N’－フェニル－パラフェニレンジアミン（SUMILIZER 116 PPD）、トリス（2，4－ジ－t－ブチルフェニル）ホスフィット（IRGAFOS 168）、4，4’－ブチリデン－ビス－（3－メチル－6－t－ブチルフェノール）（SUMILIZER BBMS）である（IRGANOX、SUMILIZER、ULTRANOX、WESTON、NAUGARDおよびIRGAFOSは商標である）。

【0061】

安定剤（複数を含む）は、光硬化性組成物中に、全光硬化性組成物に対して全

量0.01から5重量%、好ましくは0.2から3重量%で典型的には存在する。

【0062】

存在してもよいその他の周知の組成物には、重合禁止剤、オゾン分解防止剤、着色剤、充填剤または強化剤が挙げられる。適切な添加化合物を適切な量で選択することは、当業者の技術に属する。

【0063】

さらに進んだ側面によると、本発明は、二枚の剥離フィルムの間、または剥離フィルムと支持体の間に挟まれた光硬化層を含んでなる前駆体であって、剥離フィルム（複数を含む）および支持体が光硬化層に達する化学線を実質的に防止し、また光硬化層が本明細書に記載の光硬化性ポリマー組成物を含有するフレキシ印刷版前駆体に関する。

【0064】

なおもう一つの側面によると、本発明は、本明細書に記載の光硬化性組成物を化学線を用いて硬化させることによって得られる硬化ポリマー組成物に関する。

【0065】

硬化は、光硬化性組成物を化学線にさらすことによって典型的には行われる。用いられる光開始剤は、通常、紫外線領域で最も感度が高い。従って、好ましくは、放射線源は、有効量のこの放射線をもたらすべきであり、更に好ましくは200から500nmの範囲、なお更に好ましくは230から450nmの範囲の出力スペクトルを有する放射線をもたらすべきである。特に適するUV源は、260～270nm、320nmおよび360nm（「H」電球）、350～390nm（「D」電球）または400～430nm（「V」電球）での最大出力を有するFUSION電球である（FUSIONは商標である）。これらのFUSION電球の組み合わせを用いることもできる。HおよびD電球が特に有用である一方で、D電球とH電球の組み合わせを適切に利用することもできる。

【0066】

適するUV放射線源のさらに進んだ例は、American UV Companyからの300W/インチ（300W/2.5cm）UV水銀中圧燈などの

水銀蒸気灯である。

【0067】

本発明は、さらに、本明細書に記載の硬化ポリマー組成物を含有するフレキシ印刷版に関する。

【0068】

フレキシ印刷版の未硬化部分は、典型的には、例えばEP-A-0 474 178に記載の当業者に知られた手順に従って溶剤で除去され、続いてその版を乾燥する。

【0069】

主として環境上の理由のため、フレキシ印刷版の未硬化部分は水によって除去することもできる。しかし、水は本明細書に記載の（疎水性）ブロックコポリマー組成物にとって悪溶剤である。従って、典型的には、親水性ポリマーが光硬化性組成物に添加され、この場合、前記ポリマーはEP-A-0 513 493に記載されたように2から200、好ましくは5から120、更に好ましくは20から80の酸またはアミン価を有する。

【0070】

大多数のフレキシ印刷版は、光架橋工程の完了を確実にするために一様に後露光され、また任意に、例えばEP-A-0 474 178に記載の当業者に知られた手順に従って粘着防止処理が施される。

【0071】

さらに、本発明は、本明細書に記載のフレキシ印刷版の画像面の高い部分にインクを置くこと、およびインクを含むフレキシ印刷版を基板と接触させ、これによりインクをフレキシ印刷版から基板に移送すること、ならびに基板からフレキシ印刷版を取外すことを含んでなる基板上に印刷するための方法に関する。

【0072】

さて、実施例を参照しながら本発明をより詳細に説明する。

【0073】

実施例1（比較例）

光硬化性ポリマー組成物は、100重量部のKRATON D1107ブロッ

クコポリマーを、12重量部の1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート (HDODA)、0.5重量部の酸化防止剤IRGANOX 1010 (テトラキス-エチレン-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナメート)メタン)、および1.5重量部の光開始剤IRGACURE 651 (2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン)と、25%トルエン溶液中で混合することによって製造した(KRATONは商標である)。KRATON D1107は、結合ポリ(スチレン)-ポリ(イソプレン)-ポリ(スチレン)トリブロックコポリマーと非結合ポリ(スチレン)-ポリ(イソプレン)ジブロックコポリマーとの混合物である。ハロゲン化物含有カップリング剤(ジブロモエタン)を用いた。カップリング効率は83重量%であった。従って、ジブロックコポリマー含有率は17重量%であった。全ポリスチレン含有率は15重量%であった。

【0074】

溶液を版上に流し込み、溶剤を室温で蒸発させた。その後、Schwabenthanプレス内で1MPaの圧力を掛けながら、その組成物を140℃に加熱し、その温度で5時間保持し、続いて140℃で5分間保持した。このように得られた光硬化性版は約2mm厚であった。HDODAの存在が版を日光における硬化に対して敏感にするため、およびこの場合は日光保護層を塗布していなかったため、版を暗所で保持した。

【0075】

版は、American UV Companyからの300W/インチ(300W/2.5cm)UV水銀中圧燈で硬化した。サンプルは燈下のもと10m/分の速さで3回通過させた。

【0076】

以下の試験を行った。

【0077】

曇り度

曇り度は、支持体なしの未硬化サンプルに関して、Colorquest II装置上で、ASTM D1003に従って測定した。

【0078】

結果を表1に示す。

【0079】

実施例2（比較例）

光硬化性組成物を実施例1のとおり製造したが、ブロックコポリマー組成物Aを用いた。ブロックコポリマー組成物Aは、83重量%のポリ（スチレン）－ポリ（イソプレン）－ポリ（スチレン）トリブロックコポリマーと17重量%のポリ（スチレン）－ポリ（イソプレン）ジブロックコポリマーとの混合物である。トリブロックコポリマーは、カップリング剤を含有しない。全ポリスチレン含有率は15重量%であり、またトリブロックコポリマーの全見掛け分子量は210000である。全重量平均分子量は144000である。ジブロックコポリマーの重量平均分子量は72000である。ブロックコポリマー組成物Aは、欧州特許明細書番号第0691991号に開示された手順に従う再開始によって製造する。

【0080】

この光硬化性組成物に関して、硬度およびゲル含有率も以下の手順を用いて決定した。

【0081】

硬度

ショアーA硬度は、針をサンプルに24秒侵入させた後、ASTM D 2240に従って決定した。

【0082】

ゲル含有率

ゲル含有率は、硬化後の架橋度のための測定である。ゲル含有率を測定するために、知られた量の硬化版をトルエンに一晩つける。溶解しなかった塊を70℃、真空状態でさらなる重量損失が発生しなくなるまで乾燥した。ゲル含有率を以下の式により計算する：

$$\text{ゲル含有率 (\%)} = w(\text{乾燥されたもの}) / w(\text{最初のもの}) \times 100$$

式中、w（最初のもの）は、トルエンに溶解する前の硬化版の重量であり、また

w (乾燥されたもの) は、トルエンに溶解し、乾燥した後の硬化版の重量である。

【0083】

さらに、曇り度は、支持体のない硬化され現像された2mm厚のフレキシ印刷版サンプルに関しても測定した。

【0084】

結果を表1に示す。

【0085】

実施例3 (比較例)

光硬化性組成物を実施例1のとおり製造したが、ブロックコポリマー組成物Bを用いた。ブロックコポリマー組成物Bは、44重量%のポリ(スチレン)ーポリ(イソプレン)ーポリ(スチレン)トリブロックコポリマーと56重量%のポリ(スチレン)ーポリ(イソプレン)ジブロックコポリマーとの混合物である。トリブロックコポリマーはカップリング剤を含有しない。全ポリスチレン含有率は16重量%であり、またトリブロックコポリマーの全重量平均分子量は160000である。ジブロックコポリマーの重量平均分子量は約80000である。ブロックコポリマー組成物Bは、欧州特許明細書番号第0691991号に開示された手順に従う再開始によって製造する。

【0086】

実施例4

光硬化性組成物を実施例3のとおり製造したが、配合において、10重量%のブロックコポリマー組成物Bを13重量%のポリスチレン含有率および30000の重量平均分子量を有する低分子量スチレンーイソプレンブロックコポリマーに置き換えた。

【0087】

実施例5

光硬化性組成物を実施例3のとおり製造したが、配合において、20重量%のブロックコポリマー組成物Bを13重量%のポリスチレン含有率および30000の重量平均分子量を有する低分子量スチレンーイソプレンブロックコポリマー

に置き換えた。

【0088】

実施例6～8

実施例5を繰り返したが、各々30、40および50重量%のブロックコポリマー組成物を低分子量スチレンーイソプレンブロックコポリマーに置き換えた。

【0089】

【表1】

実施例番号:	1	2	3	4	5	6	7	8
曇り度(%)								
支持体なし	72	34(41)	40					
現像版		24	33	24	24	43	30	36
硬度(Sh A)								
UV9、24秒		49	49					
現像版		51	49	38	30	[24]	17	20
ゲル含有率(%) (UV9)		98	97	95	92	89	86	83

UV9 = UV燈下を9回通過させることによって硬化させた

(Sh A) = ショアーA硬度

[24] = 不確実なデータの信頼度

(41) = 二重

【0090】

その他の実施例と比べて比較例1は、ジブロモエタンカップリング剤の残基を含有するブロックコポリマー組成物がよりいっそう曇ることを実証している。低分子量ブロックコポリマーのブロックコポリマー組成物への導入は、曇りの量に有意な影響を及ぼさない。

【0091】

比較例2および3は、ブロックコポリマー組成物中の高分子量ジブロックコポリマーの増加が硬度を有意に低下させないことを実証している。低分子量ブロックコポリマーのブロックコポリマーへの導入は、硬度を有利に減少させる。

【0092】

実施例9

ブロックコポリマー組成物Cは、79重量%の実施例2のブロックコポリマー組成物Aを、ポリスチレン含有率13重量%および重量平均分子量30000を有する21重量%の低分子量スチレンーイソプレンブロックコポリマーに配合することによって製造した。

【0093】

ブロックコポリマー組成物Cは、水現像に適するフレキソ印刷版組成物中で試験した。水での現像性は非常に良好と評価された。

【0094】

このフレキソ印刷版の耐摩耗性は、KRATON D1112含有フレキソ印刷版組成物より著しく良好であった。KRATON D1112は実施例1のKRATON D1107に匹敵するが、40重量%の非結合ジブロックコポリマーを含有する。

【0095】

実施例10

ブロックコポリマー組成物Dは、ポリスチレン含有率19%および重量平均分子量約116000を有する81重量%の完全逐次スチレンーイソプレンースチレントリブロックコポリマーを、ポリスチレン含有率13重量%および重量平均分子量30000を有する19重量%の低分子量スチレンーイソプレンブロックコポリマーに配合することによって製造した。

【0096】

ブロックコポリマー組成物Dは、水現像に適するフレキソ印刷版組成物中で試験した。水での印刷版の現像性は良と評価された。

【0097】

実施例11および12

実施例10を繰返したが、各々23重量%および26重量%の低分子量スチレンーイソプレンブロックコポリマーを用いた。ブロックコポリマー組成物は、水現像に適するフレキソ印刷版組成物中で試験した。両ブロックコポリマー組成物に関して、水でのフレキソ印刷版の現像性は非常に良好と評価された。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 COBLS3/02 G03F7/033 B41M1/04		International Application No. PCT/EP 99/04349
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 COBLS G03F B41M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 740 214 A (NIPPON ZEON CO) 30 October 1996 (1996-10-30) claims 1-11, 14, 17, 19 example 1 page 5, line 13, 14 page 6, line 29 page 8, line 32-35	1-12
A	EP 0 456 336 A (GRACE W R & CO) 13 November 1991 (1991-11-13) claims 1-5, 8-11, 17-20 example 1 column 3, line 9-23 column 4, line 13-35	1-12
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 24 November 1999		Date of mailing of the international search report 01/12/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 1818 Patentblatt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3018		Authorized officer Rose, E

Form PCT/ISA218 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/04349

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 699 961 A (NIPPON ZEON CO) 6 March 1996 (1996-03-06) claims 1,5-7,9,10,15,17,20 examples 1B,1C,4E; tables 4,10 page 28-54	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/04349

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0740214 A	30-10-1996	JP 9015860 A	17-01-1997
		US 5863704 A	26-01-1999
EP 0456336 A	13-11-1991	AT 154711 T	15-07-1997
		AU 649247 B	19-05-1994
		AU 7534491 A	07-11-1991
		CA 2041023 A	27-10-1991
		DE 69126566 D	24-07-1997
		DE 69126566 T	04-12-1997
		DK 456336 T	18-08-1997
		ES 2104656 T	16-10-1997
		GR 3024482 T	28-11-1997
		JP 4226459 A	17-08-1992
		MX 170892 B	21-09-1993
		NZ 237919 A	27-09-1994
		US 5370968 A	06-12-1994
EP 0699961 A	06-03-1996	JP 2792388 B	03-09-1998
		JP 6289610 A	18-10-1994
		US 5679485 A	21-10-1997
		WO 9423342 A	13-10-1994
		JP 7114180 A	02-05-1995

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 杉山 信吾

東京都港区台場2丁目3番2号 台場フロンティアビル

(72)発明者 塚越 信幸

東京都港区台場2丁目3番2号 台場フロンティアビル

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AA13 AB02 AC01
AD01 BC12 BC13 BC55 BC74
BC83 BC93 CA00 DA17
2H113 AA02 BA01 DA47 DA48 EA10
EA13 EA19 FA42
4J002 BPO1W BPO1X BPO1Y EA046
EE037 EE057 EH076 EPO16
EU117 EV087 EV307 FD020
FD070 FD157 GP03
4J026 HA06 HA27 HA39 HB15 HB16
HB27 HB39 HB45 HB48 HC06
HC27 HC39 HC45 HE01 HE02